

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-269418

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) IntCl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-377711

(71) 出願人 390023674

(22) 出願日 平成10年(1998)12月29日

イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・  
アンド・カンパニー

(31) 優先権主張番号 0 8 / 9 9 9 , 2 7 5

E. I. DU PONT DE NEMO  
URS AND COMPANY

(32) 優先日 1997年12月29日

アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ  
ントン、マーケット・ストリート 1007

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(72) 発明者 シャウーホワ マ

アメリカ合衆国 19317 ペンシルヴァニ  
ア州 チャッツ フォード コンスティチ  
ューション ドライブ 29

(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロックコポリマー分散剤含有インキジェット用水性インキ組成物

(57) 【要約】

【課題】 簡便かつ安価な重合プロセスにより調製でき、インキジェット用インキに対して改良された特性をもたらす改良された分散安定性の分散剤を含有するインキジェット用インキ組成物を提供すること。

【解決手段】 インキジェットインキ組成物は、水性ビヒクルと、着色剤と、AB、ABAおよびABCブロックコポリマーからなる群から選択されるブロックコポリマー分散剤であり、前記Bブロックは疎水性であって、かつBブロックの重量に基づいて少なくとも30重量%の特定の非アクリルモノマーを含む分散剤とを含有する。

BEST AVAILABLE COPY

1

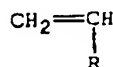
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 水性ビヒクルと、

(b) 着色剤と、

(c) AB、ABA、およびABCブロックコポリマーからなる群から選択されたブロックコポリマー分散剤であり、前記Bブロックは疎水性であって、かつ

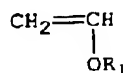
【化1】



(1)

(但し、RはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>である置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルカリール基である)、

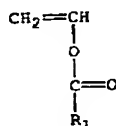
【化2】



(2)

(但し、R<sub>1</sub>はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>である置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルカリール基である)、

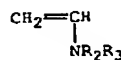
【化3】



(3)

(但し、R<sub>1</sub>は上記(2)に記載されるものである)、および

【化4】



(4)

(但し、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>の両方ともがHであることはないことを条件として、独立に、H、あるいはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>である置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルカリール基である)からなる群から選択される非アクリルモノマーを、Bブロックの重量に基づいて少なくとも30重量%含むブロックコポリマー分散剤を含有することを特徴とするインキジェット用インキ組成物。

【請求項2】 前記着色剤は顔料であることを特徴とする請求項1記載のインキ組成物。

【請求項3】 前記顔料は、全インキ組成物全量に基づいて1～15重量%の量で存在する有機顔料であることを特徴とする請求項2記載のインキ組成物。

【請求項4】 前記Bブロックは、少なくとも300の数平均分子量を有することを特徴とする請求項1記載のインキ組成物。

【請求項5】 前記非アクリルモノマーは、(1)スチ

(2)

特開平11-269418

2

レン、アルファーマチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルシクロヘキサン、ビニルトルエン、ビニルアニソール、ビニルピフェニル、およびビニル2-ノルボルネンと、(2)ビニルn-プロピルエーテル、ビニルt-ブチルエーテル、ビニルデシルエーテル、ビニルイソオクチルエーテル、ビニルオクタデシルエーテル、およびビニルフェニルエーテルと、(3)ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルn-デカノエート、ビニルステアレート、ビニラウレート、およびビニルベンゾエートと、(4)N-ビニルカルバゾール、およびビニルフタルイミドとからなる群から選択されることを特徴とする請求項1記載のインキ組成物。

【請求項6】 前記Aブロックは、イオン性でかつエチレン性不飽和モノマーを少なくとも50重量%含有することを特徴とする請求項1記載のインキ組成物。

【請求項7】 前記イオン性モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノエステル、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、2-N-モルホリノエチルアクリレート、2-N-モルホリノエチルメタクリレート、4-アミノスチレン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、およびビニルイミダゾールからなる群から選択されることを特徴とする請求項6記載のインキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水性顔料分散液に関し、さらに詳しくは、ブロックコポリマー分散剤を含有するインキジェットプリンター用水性インキ組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】インキジェット印刷は、デジタル信号によって紙や透明フィルムなどの媒体支持体上にインキの水滴が生成されるノンインパクトプリンティング法である。インキの寿命期間中、顔料分散液を凝集および沈降に関して安定とすることができる場合、その顔料は染料とは異なり、耐光堅牢性、並びに耐水堅牢性(waterfastness)およびスミアやスマッジ(smear and smudge)に対する防汚性をもたらす潜在性に対してインキにおいて好ましい着色剤となる。

【0003】感熱インキジェット印刷では、インキを抵抗加熱によって蒸発させ、インキジェットプリントヘッドのオリフィスを通して支持体に向け噴出させる。この方法はファイヤリングとして知られており、加熱によって水分が蒸発し、非常に速くかつ強烈な局所的組成変化および温度上昇をもたらす。この現象は、プリントヘッド寿命中に高周波で繰り返し発生する。さらに、オリフィス領域でのインキ組成は、水分が蒸発するために水分

10

20

30

40

50

(3)

特開平11-269418

3

リッチから溶剤リッチへと急激に変化する。このため顔料粒子がプリントヘッドのオリフィスの周りに凝集し、ついには、インキの小滴が噴出されるプリンタ機構のオリフィスに栓をしてしまうようになる。これによって、インキの小滴が誤った方向に送出され、あるいはインキの小滴の噴出が妨げられることになる。

【0004】加えて、インキの最終的な使用に向けた所望の物理的特性を付与するため、有機的性質の多くの添加物が使用される。それらの例には、ポリマーバインダー、増粘剤、チキソトロップ剤などが含まれる。特に、浸透性の有機補助溶剤および界面活性剤は、インキを配合する際に慣用で使用されて乾燥時間が改良される。これらの成分は、分散安定性を著しく妨げる傾向にある。さらに、これらの成分はインキ乾燥プロセスの間に濃縮し、そして顔料の分散安定性に関してさらに多くの難題をもたらされる。最終的な外観に対する均一性および色の品質を維持するために、プロセス全体にわたるこのような変化に顔料の分散を適応させることが必要である。

【0005】水性顔料分散液は当技術分野でよく知られており、そしてペイントなどのフィルムを様々な支持体に付着させるために商業的に使用されている。この顔料分散液は、一般的に非イオン性またはイオン性技術のいずれかによって安定化される。非イオン性技術を使用する場合、顔料粒子は、水中に広がり、そしてエントロピーまたは立体的な安定をもたらす水溶性の親水性セクションを有するポリマーによって安定化される。この目的に有用な代表的なポリマーには、ポリビニルアルコール、セルロース系誘導体、エチレンオキシド変性フェノール、およびエチレンオキシド/プロピレンオキシドポリマーが含まれる。非イオン性技術は、pHの変化またはイオンによる汚染に敏感ではないが、一方、最終製品が感水性であるような多くの用途に対しては重大な不利益をもたらす。

【0006】イオン性技術では、中和されたアクリル酸、マレイン酸、またはビニルスルホン酸などのイオン含有モノマーからなるポリマーによって、顔料粒子が安定化される。このポリマーでは、イオン斥力が凝集から粒子を妨げる帯電二重層メカニズムによって安定化をもたらされる。理想的には、指定された構造を通して立体安定化力および帯電二重層の安定化力の両方をもたらすことのできるポリマー分散剤によって、はるかにより強固な顔料の分散を形成することができるはずである。

【0007】ランダム構造、ブロック構造、およびグラフト構造を有するポリマー分散剤が開示されている。例えば、米国特許第4,597,794号には、顔料がポリマーに含有されているインキジェットプリンター用水性インキ分散液について開示されており、このポリマーは、顔料表面に付着するイオン性親水セグメントおよび芳香族疎水性セグメントを有するものである。未審査の日本国特開平6-100,810号には、顔料で着色さ

4

れたインキ用の分散剤としてのグラフトコポリマーの使用が開示されている。米国特許第5,085,698号には、ABまたはBABブロックポリマーの使用が開示されている。ランダムポリマー分散剤は、従来の重合技術によって容易にかつ安価に調製されることができ、そして商業的な多数の供給者から入手することが可能である。構造化したポリマー分散剤の調製は、より困難で経費もかさむが、通常は、改良された分散安定性がもたらされる。

10 【0008】

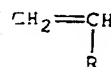
【発明が解決しようとする課題】したがって、簡便かつ安価な重合プロセスにより調製されることができ、そしてインキジェット用インキに対して改良された特性をもたらす改良された分散安定性を提供する分散剤に対するニーズがある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の第一の形態であるインキジェット用インキ組成物は、(a)水性ビヒクルと、(b)着色剤と、(c)AB、ABAおよびABCブロックコポリマーから成る群から選択されるブロックコポリマー分散剤であり、前記Bブロックは疎水性であって、かつ

【0010】

【化5】

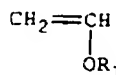


(1)

【0011】(但し、RはC<sub>1</sub>〜C<sub>20</sub>である置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラールキル基、またはアルカリール基である)

30 【0012】

【化6】

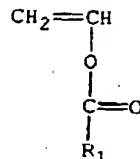


(2)

【0013】(但し、R<sub>1</sub>はC<sub>1</sub>〜C<sub>20</sub>である置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラールキル基、またはアルカリール基である)、

【0014】

40 【化7】



(3)

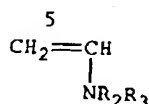
【0015】(但し、R<sub>1</sub>は上記(2)に記載されるものである)、および

【0016】

【化8】

50

(4)



(4)

【0017】(但し、 $R_1$  および  $R_2$  は、 $R_1$  と  $R_2$  の両方ともがHであることはないことを条件として、独立に、H、あるいはC、 $\sim C_2$ である置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルカリール基である) からなる群から選択される非アクリルモノマーを、Bブロックの重量に基づいて少なくとも30重量%含むブロックコポリマー分散剤を含有すること

を特徴とする。

【0018】本発明の第二の形態は、前記着色剤は顔料であることを特徴とする上記のインキ組成物である。

【0019】本発明の第三の形態は、第二の形態における顔料がインキ組成物全量に基づいて1～15重量%の量で存在する有機顔料であることを特徴とする。

【0020】本発明の第四の形態は、第一の形態におけるBブロックが少なくとも300の数平均分子量を有することを特徴とする。

【0021】本発明の第五の形態は、第一の形態における非アクリルモノマーが、(1) スチレン、アルファメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルシクロヘキサン、ビニルトルエン、ビニルアニソール、ビニルピフェニルおよびビニル2-ノルボルネンと、(2) ビニルn-プロピルエーテル、ビニルt-ブチルエーテル、ビニルデシルエーテル、ビニルイソ-オクチルエーテル、ビニルオクタデシルエーテルおよびビニルヘニルエーテルと、(3) ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルn-デカノエート、ビニルステアレート、ビニルラウレートおよびビニルベンゾエートと、(4) N-ビニルカルバゾールおよびビニルフタルイミドとからなる群から選択されることを特徴とする。

【0022】本発明の第六の形態は、第一の形態におけるAブロックが、イオン性でかつエチレン性不飽和モノマーを少なくとも50重量%含有することを特徴とする。

【0023】本発明の第七の形態は、第六の形態におけるイオン性モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノエステル、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、2-N-モルホリノエチルアクリレート、2-N-モルホリノエチルメタクリレート、4-アミノスチレン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、およびビニルイミダゾールからなる群から選択されることを特徴とする。

【0024】本発明は、増粘剤、ラテックスエマルジョン、界面活性剤などの水性添加物を含有する系において広く相溶性を有する不溶性着色剤、特に顔料を含有する

特開平11-269418

6

安定な水性分散液を提供する。さらに、これらの顔料分散液はきわめて柔軟であり、そしてインキの乾燥または感熱インキジェットプリンターのファイヤリング条件などの系の変化に順応させることができる。これらの顔料分散液は、凝集に対して良好な耐性を示し、かつ色の濃さおよび光沢が増したものとなる。

【0025】本発明の分散液は、その安定性が改良されたものである。これらは一般的にインキジェットプリンター用の、そして特に感熱インキジェットプリンター用の水性インキジェットインキ組成物としての使用に特に適している。このインキジェット用インキ組成物は、顔料をベースにした着色インキを包含する。

【0026】このインキは、光安定性、耐スミア性、粘性、表面張力、光学濃度、および耐クラスト性のバランスを提供するための特定のインキジェットプリンタに必要とされる条件に適応させることが可能である。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明のインキ組成物は、必須の3成分、即ち水性ビヒクル、着色剤、およびブロックコポリマー分散剤を含有する。

【0028】水性ビヒクル：インキジェット用インキの場合、水性ビヒクルは、典型的に水と少なくとも1種類の水混和性の有機助溶剤との混合物である。水混和性有機助溶剤の代表的な例は、米国特許第5,085,698号に開示されており、その開示をここに参照することにより本明細書の一部をなすものとする。水と水混和性有機溶剤との適切な混合物をどのように選択するかは、所望の表面張力および粘性などの特定の用途、選択された顔料、顔料で着色されたインキジェット用インキの乾燥時間、およびコーティングまたはインキが印刷される媒体支持体のタイプに必要とされる条件に依存する。ジェチレングリコールと脱イオン水との混合物は、インキジェット用インキの水性ビヒクルとして好ましく、その組成物は、水性ビヒクルの全重量に基づいて、30重量%と95重量%の間、好ましくは60重量%と95重量%の間の水含有する。

【0029】着色剤：本発明において有用な着色剤は、選択された水性ビヒクルに不溶性である顔料および染料である。典型的に、このような染料は、当技術分野では“分散染料”として知られている。顔料は、印刷プロセスの間を通して、微粒子または結晶状態で残存する着色剤である。分散染料は、水性ビヒクルに不溶性であるが、印刷プロセス中のいくつかのポイントで可溶性になる着色剤である。

【0030】本発明の好ましい実施形態では、着色剤は顔料である。有用な顔料は、広く多岐にわたる有機顔料および無機顔料を単独で、または組合せて含む。選択される顔料は、ブロックコポリマーと結合できるものでなければならぬ。顔料は、好ましくは、ポリマーとの結合が可能な“結合サイト”を有する。商業的に入手可能

(5)

特開平11-269418

7

な多くの顔料は、その表面に非常に特定の官能基を有する。例えば、すべてのカーボンブラックは化学吸着した酸素錯体を有し、初めはその表面の性質が酸性であるが（例えばカルボキシル基、キノン基、ラクトン基、またはフェノール基）、製造条件によってその酸性度が変化する。顔料表面上のこれらの酸性基によって、アミンなどの塩基性機能を有する分散剤用の結合サイトが提供される。顔料表面に官能基を含む他の顔料が知られている。このような官能基は、顔料自体の組成に帰すものでもよく、または、スルホン酸基、リン酸基、およびカルボン酸基、もしくはアミン型の塩基性基などの官能基を含む化合物によって改質されている顔料の表面に起因するものであってもよい。さらに、ほとんどすべての有機着色顔料および多くの表面処理化合物は、その構造において芳香族の特徴を有し、分散剤との付加的双極子-双極子相互作用のためのサイトを付与する。

【0031】顔料粒子は、インキジェット印刷装置を通して、特に通常10ミクロンから50ミクロンの範囲の直径を有する噴出ノズルにおいて、インキが自由に流動できるように充分小さいものであることが必要である。この粒径は、微小な粒子のブラウン運動が粒子が静まるのを妨げる助けとなる顔料の分散安定性にも影響を与えるものである。色の濃さを最大にするために小さい粒子を使用することも望まれる。有用な粒径の範囲は約0.005ミクロンから15ミクロンである。好ましくは顔料の粒径は0.005ミクロンから5ミクロンの範囲、そして最も好ましくは0.01ミクロンから0.3ミクロンの範囲である。

【0032】本発明を実施するにあたり、金属または金属酸化物の微粒子を顔料として使用してもよい。例えば、金属および金属酸化物は、インキジェット用磁性インキの調製に適している。シリカ、アルミナ、チタニアなどの微細粒径の酸化物も選択することができる。さらに、銅、鉄、スチール、アルミニウム、および合金などの微細に分割された金属粒子は、適切な用途のために選択することもできる。

【0033】本発明の実施に使用される代表的な市販の乾燥顔料およびプレスケーキ顔料が米国特許第5,085,698号に開示されており、ここに参照することにより本明細書の一部をなすものとする。

【0034】有機顔料の場合、インキは、ほとんどの感熱インキジェット印刷用途に対する全インキ組成物の重量に基づいて、顔料を約30重量%まで含有してもよいが、一般的には、約1から15重量%、好ましくは約1~8重量%の範囲内である。無機顔料が選択される場合、そのインキは有機顔料を用いた同様のインキよりも高い重量パーセンテージの顔料を含有する傾向があり、そして、無機顔料は一般的に有機顔料よりも高い比重を有することから、約50%ほどに高い含有量であってもよい。

8

【0035】分散染料：インキに使用される分散染料の色および量は、主として選択のいかににより、インキによって達成される所望の印刷の色、染料の純度、およびその着色力によって主に変化するものである。染料が低濃度であると、色に充分な鮮明度を与えることができない。濃度が高いとプリントヘッドの性能が劣るか、または許容できない暗色が生じる結果になる。分散染料は、インキの全重量に基づいて、0.01から20重量%、好ましくは0.05から8重量%、より好ましくは1から5重量%の量で存在させてもよい。本発明に有用な分散染料は、当業者に知られているものであり、そして米国特許第5,053,495号、同第5,203,912号、および同第5,102,448号に開示されており、そのすべてはここに参照することにより本明細書の一部をなすものとする。

【0036】ブロックコポリマー：本発明のブロックコポリマー分散剤は、AB、ABA、またはABC構造22のいずれかを有する。従来技術で慣用であるとおり、各文字はブロックを参照するために使用され、異なる文字は異なるモノマー組成を有するブロックを示し、そして同じ文字は同じモノマー組成を有するブロックに用いられる。したがって、ABブロックコポリマーは2個のブロックが異なるジブロックである。ABAブロックコポリマーは3個のブロックであるが、2個の異なるブロックのみ（即ち2個のAブロックは同じである）を含む。ABCブロックコポリマーも3個のブロックを含むが、3個のすべてのブロックが互いに異なるものである。

【0037】概して、どのブロックコポリマーが使用されようともBブロックは疎水性であり、かつ着色剤と結合することができる。Aブロックは親水性であり、かつ水性ビヒクルに可溶である。第3ブロック（AブロックまたはCブロックのいずれか）は任意選択であり、そしてポリマーの疎水性と親水性のバランスを微調整するために使用することができる。親水性ブロックと同じ組成を有してもよく、それゆえABAか、またはAかBのいずれかと異なる組成を有してもよく、それゆえABCである。

【0038】疎水性ブロックのサイズは、顔料表面に効果的な結合が生じるように充分に大きいことが必要である。数平均分子量は少なくとも300、好ましくは少なくとも500であることが所望される。親水性ブロックも、安定した分散のための立体安定化メカニズムおよび静電安定化メカニズムをもたらすのに充分大きいことが必要であり、そして、ポリマー全体が水性ビヒクルに可溶であるように、疎水性ブロックのサイズと均衡を保たれるべきである。

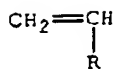
【0039】疎水性ブロックは、下記の(1)~(4)からなる群から選択される非アクリルモノマーを、Bブロックの重量に基づいて少なくとも30重量%含有す

50

る。

【0040】

【化9】

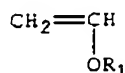


(1)

【0041】（但し、RはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>である置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルカリール基である。“置換”という用語は、例えばヒドロキシ、アミノ、エステル、酸、アシロキシ、アミド、ニトリル、ハロゲン、ハロアルキル、アルコキシを含む重合プロセスを妨害しない1個または2個以上の置換基を含有する、アルキル基、アリール基、アラキル基、またはアルカリール基を意味するものとして本明細書で使用される。有用なモノマーのいくつかの具体例には、スチレン、アルファ-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルシクロヘキサン、ビニルトルエン、ビニルアニソール、ビニルピフェニル、ビニル2-ノルボルネンなどが含まれる）

【0042】

【化10】

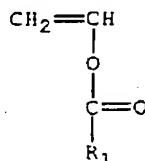


(2)

【0043】（但し、R<sub>1</sub>はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>である置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルカリール基である。“置換”という用語は、上記のものと同様の意味で使用され、そしてヒドロキシ、アミノ、エステル、酸、アシロキシ、アミド、ニトリル、ハロゲン、ハロアルキル、アルコキシなどの置換基が含まれる。有用なモノマーのいくつかの具体例には、ビニルn-プロピルエーテル、ビニルt-ブチルエーテル、ビニルデシルエーテル、ビニルイソ-オクチルエーテル、ビニルオクタデシルエーテル、ビニルフェニルエーテルなどが含まれる）

【0044】

【化11】



(3)

【0045】（但し、R<sub>1</sub>は上記の通りである。有用なモノマーのいくつかの具体例には、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルn-デカノエート、ビニルステアレート、ビニラウレート、ビニルベンゾエートなどが含まれる）

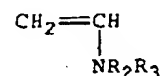
【0046】

(6)

特開平11-269418

10

【化12】



(4)

【0047】（但し、R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> は、R<sub>2</sub> と R<sub>3</sub> の両方ともがHであることは条件として、H、並びにC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>である置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基、およびアルカリール基からなる群から独立して選択される。“置換”という用語は、上記のものと同じ意味で使用され、そしてヒドロキシ、アミノ、エステル、酸、アシロキシ、アミド、ニトリル、ハロゲン、ハロアルキル、アルコキシなどの置換基が含まれる。有用なモノマーの具体例には、N-ビニルカルバゾール、ビニルフタルイミドなどが含まれる）疎水性ブロックは、他のエチレン性不飽和モノマー、即ちアクリルモノマーも含有して、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）などの分散剤ポリマーの物理的特性を変更する。有用なモノマーには、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>であるアクリル酸、またはメタクリル酸のエステルが含まれてもよく、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどである。

【0048】疎水性ブロックは、ブロックコポリマーの全重量に基づいて、以下に列挙されるような親水性モノマーを20重量%まで、好ましくは10重量%以下含有することも可能であり、そしてさらに、疎水性ブロックと顔料との結合相互作用を強化する官能基を有するモノマーを、ブロックコポリマーの全重量に基づいて30重量%まで含有してもよい。例えば、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートなどのアミノ基を有するモノマーを疎水性部分に導入して、表面に酸性基を有する顔料と結合させることもできる。塩基性表面を有する顔料の場合は、2-アクリルアミド-2-プロパンスルホン酸などの酸基を有するモノマーを、疎水性部分に導入してもよい。

【0049】親水性ブロックは、エチレン性不飽和モノマーから調製される。このブロックは、選択された水性ビヒクルに可溶性であることが必要であり、そして親水性ブロックの全重量に基づいて、イオン化できるモノマーを100重量%まで、好ましくは少なくとも50重量%含有してもよい。イオン性モノマーの選択は、選択される用途に対する所望のインキのイオン特性による。陰イオンブロックコポリマー分散剤の場合、イオン性モノマーは主として酸基、または酸前駆体基を含有するモノマーである。有用なモノマーの具体例には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル

(7)

特開平11-269418

11

ル、フマル酸、フマル酸モノエステルなどが含まれる。モノマー上の酸基は、アニオン重合またはグループ移動重合などの活性水素に敏感な重合プロセス用にブロックされてもよい。ブロック基は重合の後に除去される。ブロック基を除去した後にアクリル酸またはメタクリル酸を発生するブロックされたモノマーの具体例には、トリメチルシリルアクリレート、トリメチルシリルメタクリレート、1-ブトキシエチルアクリレート、1-ブトキシエチルメタクリレート、1-エトキシエチルアクリレート、1-エトキシエチルメタクリレート、2-テトラヒドロピラニルアクリレート、および2-テトラヒドロピラニルメタクリレートが含まれる。

【0050】陽イオンブロックコポリマー分散剤の場合、親水性部分に好ましいイオン性モノマーはアミン含有モノマーである。アミン基は、第一級、第二級、あるいは第三級アミン基、またはこれらの混合物であってもよい。アミン含有モノマーの具体例には、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N-ブチルアミノエチルメタクリレート、2-N-モルホリノエチルアクリレート、2-N-モルホリノエチルメタクリレート、4-アミノスチレン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、ビニルイミダゾールなどが含まれる。代わりに、官能モノマーまたは官能ポリマーをアミンと反応させてアミン基を発生させてもよく、例えば、グリシジルメタクリレートのコポリマーをジメチルアミンと反応させてもよい。

【0051】非イオン性の親水性モノマーまたは水溶性モノマーを都合良く使用して、疎水性/親水性バランスを微調整し、かつブロックコポリマーの溶解特性を調整することもできる。これらは、疎水性ブロックもしくは親水性ブロック、またはABCブロックコポリマーのCブロックなど第3の別のブロックのいずれかへと容易に共重合されて、所望の効果を達成することができる。このモノマーは、以下の式を有する。

【0052】

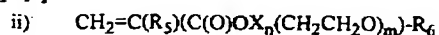
【化13】



【0053】(但し、 $m=1\sim 50$ であり、かつ $R_4$ はHおよび炭素原子1~4個のアルキル基からなる群から選択される。このようなコモノマーの有用な具体例には、ビニル2-メトキシエチルエーテル、ビニル2-(2-エトキシエトキシ)エチルエーテルなどが含まれる。)

【0054】

【化14】



【0055】(但し、 $n=0$ または1であり、 $n=1$ の場合、 $X$ は、炭素原子1~9個の基に連結するアルキル、アリール、またはアルカリールジラジカルである。

12

また $m=1\sim 50$ であって、 $R_5$ はHまたは $\text{CH}_3$ 、そして $R_6$ はHおよび炭素原子1~4個のアルキル基からなる群から選択される。このようなコモノマーの有用な具体例には、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコール(分子量200~1000)モノメタクリレート、ポリエチレングリコール(分子量200~1000)モノメタクリレートが含まれる)他の慣用的に使用されるエチレン性不飽和にされたモノマーは、親水性部分に共重合させることもできる。この場合、選択された水性ビヒクルにおいて親水性部分の溶解特性が劇的に変化しない濃度で用いられることを条件とする。有用な具体例には、炭素原子1~12個のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートが含まれ、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレートなど、並びにアクリルアミドおよびメタクリルアミドである。

【0056】本発明のブロックコポリマーを製造する最も効率的な方法は、中間体としてマクロモノマーを使用することにより、複数のブロックを同時に連続的に作ることである。末端の重合可能な二重結合を有するマクロモノマーは、ブロックコポリマーのブロックの一つになり、そして初めに調製される。次いでそれを第2ブロック用に選択されたモノマーと共重合させる。ABAおよびABCトリブロックコポリマーの場合、第1ブロックとして親水性マクロモノマーの合成から始めるのが好ましいことは明らかである。ABブロックコポリマーの場合、疎水性マクロモノマーまたは親水性マクロモノマーのいずれかが、合成において有効な第1段階となる。マクロモノマーは、フリーラジカル重合法によって最も都合よく調製されるものであり、追加の破碎機構によって連鎖移動を可能にする触媒性連鎖移動剤または有機連鎖移動剤として、コバルト(II)およびコバルト(III)錯体が用いられる。有機連鎖移動剤には、ダイマー、アルファ-メチルスチレンダイマー、および関連化合物を含んだ、硫化アリル、臭化アリル、ビニル末端基を有するメタクリレートオリゴマーが含まれる。コバルト錯体は、生成されるポリマーの分子量、したがってブロックコポリマーの第1ブロックのサイズを制御するのに有効であるばかりでなく、非常に高いパーセンテージのマクロモノマーを含有するポリマー組成物を生成するためにも作用するので、本発明を実施するうえで好ましい。好ましいコバルト連鎖移動剤は、米国特許第4,680,352号、同第5,324,879号、および同第4,722,984号に開示されている。コバルト連鎖移動



13

剤は、約  $1 \times 10^{-2} \text{M}$  ～  $5 \times 10^{-3} \text{M}$  の濃度範囲で使用されることができる。最適な濃度は所望の分子量によって変化し、そして重合技術分野の当業者によって、通常の実験を通して得ることができる。連鎖移動剤を提示される範囲の濃度で使用するによって、分子量が 500 ～ 50,000、好ましくは 1,000 ～ 10,000 の範囲のマクロモノマーを都合よく調製することができる。

【0057】ブロックコポリマーは、PCT国際公開番号 WO96/15157 (1996年6月) に教示されるようにマクロモノマーを介して合成される。ここにその開示を参照することにより本明細書の一部をなすものとする。第2ブロックの分子量またはサイズは、第1ブロックに対する相対モル比によって決定される。本発明に有用なブロックコポリマーは、重量平均分子量が約 1,000 ～ 50,000、好ましくは 2,000 ～ 20,000 である。

【0058】上記の方法によって調製されたABブロックコポリマーは、重合性の二重結合によってその末端が終結し、そしてモノマーの他の基とさらに重合されて上記の方法における従来のフリーラジカル重合を介してABAまたはABCブロックコポリマーを形成する。

【0059】多くの慣用の有機溶媒が、マクロモノマーおよびブロックコポリマーの両方を調製するためにその重合媒体として適している。これらには、メタノール、エタノール、n-プロパノールおよびイソプロパノールなどのアルコール、アセトン、ブタノン、ペンタノンおよびヘキサノンなどのケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、および慣用的に入手可能なセロソルブおよびカルピトールなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、およびポリエチレングリコールジアルキルエーテルなどのエーテル、酢酸、プロピオン酸、および酪酸のアルキルエステル、エチレングリコールなどのグリコール、並びにこれらの混合物が含まれるが、これらに限定されるものではない。エタノールおよびイソプロパノールなどの低分子量アルコールと、アセトンなどの低分子量ケトンとの混合物は、酸の含有量が高いマクロモノマーの調製に特に有用である。

【0060】いかなる慣用的に使用されるアゾ重合開始剤も、それが溶媒とモノマー混合物の溶液に溶解し、かつ重合温度において適正半減期を有するものである場合、マクロモノマーとブロックコポリマーの両方を調製するのに適している。本明細書中で使用される“適正半減期”とは、約10分～約4時間の半減期である。このような開始剤の具体例には、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(メチルブチロニトリル)、および1,1'-アゾビス(シアノシ

(8)

特開平11-269418

14

クロヘキサン)が含まれる。中でも、ベンゾイルペルオキサイド、ラウロイルペルオキサイドを含む他の非アゾ開始剤を、それらがマクロモノマーに対する反応条件下で連鎖移動剤と逆の反応をしないことを条件として、使用することもできる。

【0061】ブロックコポリマーを水性ビヒクルに可溶なものとするため、親水性部分にイオン性基の塩を生成することが必要である。酸基の塩は、それらを中和剤で中和することによって調製される。有用な塩基の具体例には、アルカリ金属の水酸化物(水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウム)、アルカリ金属の炭酸塩および重炭酸塩(炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、および重炭酸カリウム)、有機アミン(モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン)、有機アルコールアミン(N,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン)、アンモニウム塩(水酸化アンモニウム、水酸化テトラアルキルアンモニウム)、およびピリジンが含まれる。陽イオンブロックコポリマー分散剤の場合、アミン基は、有機酸および無機酸を含む酸で中和される。有用な酸の具体例には、有機酸(酢酸、プロピオン酸、ギ酸、シュウ酸)、ヒドロキシル化酸(hydroxylated acids)グリコール酸、乳酸)、ハロゲン化酸(塩化水素酸、臭化水素酸)、および無機酸(硫酸、リン酸、硝酸)が含まれる。ヨウ化メチル、臭化メチル、塩化ベンジル、メチルp-トールエンスルホネート、エチルp-トールエンスルホネート、硫酸ジメチルなどのアルキル化剤を使用してアミン基をテトラアルキルアンモニウム塩に転化することによって陽イオン基を調製することもできる。

【0062】ブロックコポリマーは、インキの全重量に基づいて0.1～30%、好ましくは0.5～8%の量で存在する。ポリマーの量が非常に高くなると、所望のインキの粘度を維持することが困難になる。不十分なブロックコポリマーが存在すると、顔料粒子の分散安定性に悪影響がもたらされる。

【0063】添加剤：用途に必要な条件に応じて、インキの特性を変化させるために様々な種類の水性添加剤を使用することができる。その例としては、融合助剤、可溶性ポリマーおよび分散性ラテックスエマルジョンを含むポリマーバインダー、増粘剤、チキソトロピック剤、界面活性剤、コーティング補助剤、殺生剤、金属イオン封鎖剤などが含まれる。

【0064】本発明の分散液のインキジェット用インキ用途の場合、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、または両性界面活性剤を、インキの全重量に基づいて0.01～5%、好ましくは0.2～2%の量で存在させることができる。有用な界面活性剤の例は、米国特許第5,221,334号に開

10

20

30

40

50



15

示されており、その開示をここに参照することにより本明細書の一部をなす。Dowicidex (登録商標) (ミシガン州、Midland、Dow Chemical)、Nuosept (登録商標) (ニュージャージー州、Piscataway、Huls America, Inc.)、Omidines (登録商標) (コネチカット州、Cheshire、Olin Corp.)、Nopcocides (登録商標) (ペンシルバニア州、Ambler、Henkel Corp.)、Troysans (登録商標) (ニュージャージー州、Newark、Troy Chemical Corp.) および安息香酸ナトリウムなどの殺生剤、EDTAなどの金属イオン封鎖剤、並びに保湿剤、粘度調整剤、およびその他のポリマーなどの他の既知の添加剤が添加されてインキ組成物の様々な特性を改良することもできる。

【0065】インキの特性および調製：本発明のインキ組成物は、他のインキジェット用インキと類似する方法によって調製することができる。一般的に、顔料の分散液を濃縮した形態で形成することが所望されており、そして引き続き所望の添加剤を含有する適当な液体で希釈される。まず、選択した1種類あるいは複数種類の顔料または分散染料とポリマー分散剤とを水性ビヒクル中で予備混合し、次いでその顔料または分散染料を分散または解凝集することによって、顔料の分散液を調製する。分散工程は、水平小型粉碎機、ボールミル、2本のロールを備えるロールミル、磨砕機において、またはその混\*

成分

部分1

1-ブチルスチレン  
スチレン  
メタクリル酸  
2-ピロリドン  
イソブタン

4.0  
5.2  
8.8  
40.0  
90.0

部分2

1-ブチルオキシシバレート (Lupersol (登録商標) II、PA、フィラデルフィア、Elf Atochem North America, Inc.)  
アセトン

0.67  
10.0

部分3

1-ブチルスチレン  
スチレン  
メタクリル酸

21.0  
16.8  
46.2

部分4

Lupersol (登録商標) II  
アセトン

2.67  
20.0

部分5

Lupersol (登録商標) II  
アセトン

0.67  
10.0

【0069】温度計、スターラー、追加の漏斗、還流冷却器、および反応混合物を覆う窒素ブランケットを維持するための手段が取り付けられた500 mLのフラスコに、部分1の混合物を充填した。混合物を還流温度まで加熱し、そして約10分間還流させた。部分2の溶液を添加した。続いて、反応混合物を約91℃で還流温度に保持しながら、部分3および4を同時に添加した。部分3および4の添加は3時間かけて終了させた。この反応

(9) 特開平11-269418

16

\* 化合物を、少なくとも5,000 psi (約350 kg/cm<sup>2</sup>) の液体圧力で液体ジェット相互作用チャンパ内の複数のノズルに通すことによって達成されて、水性ビヒクル中に顔料粒子の均一分散液を製造することができる。

【0066】インキ滴の速度、液滴の体積、および流動安定性は、インキの表面張力および粘度によって非常に影響を受ける。インキジェット印刷システムでの使用に適当な顔料で着色したインキジェット用インキは、20℃で約20 dyne/cm〜約80 dyne/cmの範囲内の、より好ましくは25 dyne/cm〜約75 dyne/cmの範囲内の表面張力を有する。許容できるインキの粘度は20℃で100 cP以下であり、好ましくは約1.0 cP〜約20.0 cPの範囲内である。

【0067】

【実施例】手順1

(対照ポリマー) t-ブチルスチレン、スチレン、およびメタクリル酸が27/18/55重量%であるランダムコポリマー

20 本発明のブロックコポリマーの対照として、米国特許第4,597,794号に従いランダムポリマーを調製した。

【0068】

【表1】

重量 (グラム)
4.0
5.2
8.8
40.0
90.0
0.67
10.0
21.0
16.8
46.2
2.67
20.0
0.67
10.0

混合物を約85℃の温度で1時間還流した。部分5の溶液を添加した。反応混合物をさらに1時間還流させた。約114 gの揮発物が回収されるまで混合物を蒸留し、そして2-ピロリドン75.0 gを添加して、43%のポリマー溶液205 gを得た。このランダムコポリマーは、ポリメチルメタクリレートを標準液として使用したメチル化試料でのゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によって測定された重量平均分子量が2

17

18

7, 228であり、そして数平均分子量が13, 771であった。

【0070】手順2

\*

\* マクロモノマーメタクリル酸の調製

【0071】

【表2】

成 分	重 量 (グラム)
<u>部分 1</u>	
メタノール	233.4
イソプロパノール	120.3
<u>部分 2</u>	
メタクリル酸モノマー	238.1
メタノール	39.3
<u>部分 3</u>	
イソプロピルルービス(ボロンジフロジメチルシリキシル)	0.143
コハルト(III)塩	
2, 2'-アゾビス(2, 2'-ジメチルプロピル)	6.52
(Vazo(登録商標)52, DE, ウィルミントン, DuPont Co.)	
アセトン	87.2

【0072】温度計、スターラー、追加の漏斗、還流冷却器、および反応物を覆う窒素ブランケットを維持するための手段が取り付けられた2リットルのフラスコに、部分1の混合物を充填した。混合物を還流温度に加熱し、そして約20分間還流した。この反応混合物を還流温度に保持しながら、部分2および3を同時に添加した。部分2の添加は4時間かけて終了させ、そして部分3の添加は4時間半かけて終了させた。還流をさらに2時間続け、そして溶液を室温に冷却した。

【0073】得られたマクロモノマー溶液は、澄んだ薄いポリマー溶液であり、そして固形含有量は約36.0%であった(反応中に少量の溶媒が蒸発した)。このマ※

※クロモノマーは、ポリメチルメタクリレートを標準液として使用したメチル化マクロモノマー試料でのゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定された重量平均分子量が1, 384であり、そして数平均分子量が1, 734であった。

20 【0074】手順3

マクロモノマーからのt-ブチルスチレン-c o o -スチレン-b-メタクリル酸ABブロックコポリマー(27/18//55重量%)の調製

【0075】

【表3】

成 分	重 量 (グラム)
<u>部分 1</u>	
手順2のマクロモノマー	152.4
2-ヒドロリドン	40.0
<u>部分 2</u>	
Lupersol(登録商標)II	0.67
アセトン	10.0
<u>部分 3</u>	
t-ブチルスチレン	27.0
スチレン	18.0
<u>部分 4</u>	
Lupersol(登録商標)II	2.67
アセトン	20.0
<u>部分 5</u>	
Lupersol(登録商標)II	0.67
アセトン	10.0

【0076】温度計、スターラー、追加漏斗、還流冷却器、および反応混合物を覆う窒素ブランケットを維持するための手段が取り付けられた500mLのフラスコに、部分1の混合物を充填した。混合物を還流温度に加熱し、そして約10分間還流した。部分2の溶液を添加した。続いて、反応混合物を還流温度に保持しながら、部分3および4を同時に添加した。部分3および4の添加は3時間かけて終了させた。この反応混合物を1時間還流した。部分5の溶液を添加した。反応混合物をさらに1時間還流した。揮発物約117gが回収されるまで

混合物を蒸留し、そして2-ヒドロリドンを75.0g添加して、41.8%のポリマー溶液239.0gを得た。このブロックコポリマーは、ポリメチルメタクリレートを標準液として使用したメチル化試料でのゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定された重量平均分子量は4, 983であり、そして数平均分子量は2, 563であった。

【0077】手順4

(対照ポリマー) スチレン、メチルメタクリレート、およびメタクリル酸が25.0/29.2/45.8重量

50

(11)

特開平11-269418

19

20

%であるランダムコポリマー

【0078】

\*【表4】

\*

成分	重量(グラム)
部分1	
スチレン	4.8
メチルメタクリレート	5.6
マクリル酸	8.8
2-ヒロリドン	40.0
イソブタン	108.0
部分2	
Lupersol(登録商標)II	0.80
アセトン	12.0
部分3	
スチレン	25.2
メチルメタクリレート	29.4
マクリル酸	46.2
部分4	
Lupersol(登録商標)II	3.20
アセトン	24.0
部分5	
Lupersol(登録商標)II	0.80
アセトン	12.0

【0079】温度計、スターラー、追加漏斗、還流冷却器、および反応混合物を覆う窒素ブランケットを維持するための手段が取り付けられた500mLのフラスコに、部分1の混合物を充填した。混合物を還流温度に加熱し、そして約10分間還流させた。部分2の溶液を添加した。続いて、反応混合物を約92℃の還流温度に保持しながら、部分3および4を同時に添加した。部分3および4の添加は3時間かけて終了させた。この反応混合物を約82℃で1時間還流した。部分5の溶液を添加した。反応混合物をさらに1時間還流した。揮発物約136gが回収されるまで混合物を蒸留し、そして2-ヒ

20※ 溶液280gを得た。このランダムコポリマーは、ポリメチルメタクリレートを標準液として使用したメチル化試料でのゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定された重量平均分子量は31,002であり、そして数平均分子量は16,500であった。

【0080】手順5

ここでは、マクロモノマーからの、ブロックコポリマーであるスチレン-co-メチルメタクリレート-b-メタクリル酸(25.0/29.2/45.8重量%)の調製を示す。

【0081】

【表5】

成分	重量(グラム)
部分1	
手順2のマクロモノマー	152.4
2-ヒロリドン	40.0
部分2	
Lupersol(登録商標)II	0.67
アセトン	10.0
部分3	
スチレン	30.0
メチルメタクリレート	35.0
部分4	
Lupersol(登録商標)II	2.67
アセトン	20.0
部分5	
Lupersol(登録商標)II	0.67
アセトン	10.0

【0082】温度計、スターラー、追加漏斗、還流冷却器、および反応混合物を覆う窒素ブランケットを維持するための手段が取り付けられた500mLのフラスコに、部分1の混合物を充填した。混合物を還流温度に加熱し、そして約10分間還流した。部分2の溶液を添加

した。続いて、反応混合物を還流温度に保持しながら、部分3および4を同時に添加した。部分3および4の添加は3時間かけて終了させた。この反応混合物を1時間還流した。部分5の溶液を添加した。反応混合物をさらに1時間還流した。揮発物約129gが回収されるまで

(12)

特開平11-269418

21

混合物を蒸留し、そして2-ビロリドンを98.0g添加して、44.0%のポリマー溶液270gを得た。このブロックコポリマーは、ポリメチルメタクリレート標準液として使用したメチル化試料でのゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定された重量平均分子量が6,639であり、そして数平均分子量は2,871であった。

\*

## 成分

## 部分1

イソブチロール  
アセトン  
メタクリル酸  
エトキシトリエチレングリコールメタクリレート

## 重量(グラム)

530.5  
77.5  
70.1  
12.4

## 部分2

ジ'アクリル'ス(6'ロジ'フロジ'フェニル'グリキシマト)  
コハ'ルト(11)塩、Co(DPG-BF<sub>2</sub>)  
2,2'-アジ'ビス(メチル'クロトリル)、  
(Vazo(登録商標)67、DE、ウィルミントン、DuPont Co.)  
アセトン

0.1035  
0.78  
21.5

## 部分3

メタクリル酸  
エトキシトリエチレングリコールメタクリレート

280.1  
49.4

## 部分4

ジ'アクリル'ス(6'ロジ'フロジ'フェニル'グリキシマト)  
コハ'ルト(11)塩、Co(DPG-BF<sub>2</sub>)  
Vazo(登録商標)67  
アセトン

0.1035  
4.5  
47.5

## 部分5

ジ'アクリル'ス(6'ロジ'フロジ'フェニル'グリキシマト)  
コハ'ルト(11)塩、Co(DPG-BF<sub>2</sub>)  
Vazo(登録商標)52  
アセトン

0.041  
2.30  
40.5

## 部分6

ジ'アクリル'ス(6'ロジ'フロジ'フェニル'グリキシマト)  
コハ'ルト(11)塩、Co(DPG-BF<sub>2</sub>)  
Vazo(登録商標)52  
アセトン

0.062  
2.30  
40.5

【0085】温度計、スターラー、追加漏斗、還流冷却器、および反応物を覆う窒素ブランケットを維持するための手段が取り付けられた3リットルのフラスコに、部分1の混合物を充填した。混合物を還流温度に加熱し、そして約20分間還流した。部分2の溶液を添加した。続いて、反応混合物を約72℃の還流温度に保持しながら、部分3および4を同時に添加した。部分3の添加は4時間かけて終了させ、そして部分4の添加は90分かけて終了させた。部分4の添加が終了したら、部分5の添加を開始し、そして75分かけて終了させた。部分6を、この添加の過程を通して反応混合物を還流温度に保持しながら、75分間かけて添加した。還流をさらに1時間続け、そして溶液を室温に冷却した。

【0086】得られたマクロモノマー溶液は、澄んで薄いポリマー溶液であり、そして固形含有量は約33.9

40

## \*【0083】手順6

マクロモノマーであるエトキシトリエチレングリコールメタクリレート-*c*o-メタクリル酸(15.0/85.0重量%)の調製  
【0084】  
【表6】

%であった。このマクロモノマーは、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート15%およびメタクリル酸85%を含有し、そしてポリメチルメタクリレート標準液として使用したメチル化マクロモノマー試料でのゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定された重量平均分子量が3,150であり、そして数平均分子量が1,880であった。

## 【0087】手順7

マクロモノマーからの、*t*-ブチルスチレン-*c*o-スチレン-*b*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート-*c*o-メタクリル酸ABブロックコポリマー(24.0/15.6//9.1/51.4重量%)の調製

## 【0088】

【表7】

(13)

特開平11-269418

23	24
成分	重量 (グラム)
部分 1	
手順 6 のマクロモノマー 2-ビロリドン	177.0 40.0
部分 2	
Lupersol (登録商標) II アセトン	0.67 10.0
部分 3	
t-ブチルスチレン スチレン	25.0 15.5
部分 4	
Lupersol (登録商標) II アセトン	2.67 20.0
部分 5	
Lupersol (登録商標) II アセトン	0.67 10.0

【0089】温度計、スターラー、追加漏斗、還流冷却器、および反応混合物を覆う窒素ブランケットを維持するための手段が取り付けられた500 mLのフラスコに、部分1の混合物を充填した。混合物を還流温度に加熱し、そして約10分間還流した。部分2の溶液を添加した。続いて、反応混合物を還流温度に保持しながら、部分3および4を同時に添加した。部分3および4の添加は3時間かけて終了させた。この反応混合物を1時間還流した。部分5の溶液を添加した。反応混合物をさらに1時間還流した。揮発物約145.4 gが回収されるまで混合物を蒸留し、そして2-ビロリドンを69.2 g添加して、41.1%のポリマー溶液225.4 gを得た。このブロックコポリマーは、ポリスチレンを標準\*

\* 液として使用したメチル化試料でのゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によって測定された重量平均分子量が5,076であり、そして数平均分子量は2,577であった。

【0090】手順8  
20 マクロモノマーからの、t-ブチルスチレン-co-メチルメタクリレート-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート-co-メタクリル酸ABブロックコポリマー (21.5/36.9/6.2/35.3重量%) の調製

【0091】  
【表8】

成分	重量 (グラム)
部分 1	
手順 6 のマクロモノマー 2-ビロリドン	132.7 40.0
部分 2	
Lupersol (登録商標) II アセトン	0.67 10.0
部分 3	
スチレン メチルメタクリレート	23.3 40.0
部分 4	
Lupersol (登録商標) II アセトン	2.67 20.0
部分 5	
Lupersol (登録商標) II アセトン	0.67 10.0

【0092】温度計、スターラー、追加漏斗、還流冷却器、および反応混合物を覆う窒素ブランケットを維持するための手段が取り付けられた500 mLのフラスコに、部分1の混合物を充填した。混合物を還流温度に加熱し、そして約10分間還流した。部分2の溶液を添加した。続いて、反応混合物を還流温度に保持しながら、部分3および4を同時に添加した。部分3および4の添加は3時間かけて終了させた。この反応混合物を1時間還流した。部分5の溶液を添加した。反応混合物をさら

50 に1時間還流した。揮発物約125.9 gが回収されるまで混合物を蒸留し、そして2-ビロリドンを75.9 g添加して、42.4%のポリマー溶液230.0 gを得た。このブロックコポリマーは、ポリスチレンを標準液として使用したメチル化試料でのゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によって測定された重量平均分子量が6,021であり、そして数平均分子量は3,256であった。

【0093】手順9

(14)

特開平11-269418

25

マクロモノマーからの、スチレン-*c o*-シクロヘキシルメタクリレート-*b*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート-*c o*-メタクリル酸A Bブロックコポリマー(16.9/34.0//7.4/41.7重\*

成 分

手順2のマクロモノマー  
2-ピロリドン

部分1

Lupersol(登録商標)11  
アセトン

部分2

スチレン  
シクロヘキシルメタクリレート

部分3

Lupersol(登録商標)11  
アセトン

部分4

Lupersol(登録商標)11  
アセトン

部分5

【0095】温度計、スターラー、追加漏斗、還流冷却器、および反応混合物を覆う窒素ブランケットを維持するための手段が取り付けられた500mLのフラスコに、部分1の混合物を充填した。混合物を還流温度に加熱し、そして約10分間還流した。部分2の溶液を添加した。続いて、反応混合物を還流温度に保持しながら、部分3および4を同時に添加した。部分3および4の添加は3時間かけて終了させた。この反応混合物を1時間還流した。部分5の溶液を添加した。反応混合物をさらに1時間還流した。揮発物約124.3gが回収されるまで混合物を蒸留し、そして2-ピロリドンを72.0g添加して、44.6%のポリマー溶液231.0gを※30

成 分

手順6のマクロモノマー  
2-ピロリドン

部分1

Lupersol(登録商標)11  
アセトン

部分2

*t*-ブチルスチレン  
メチルメタクリレート

部分3

Lupersol(登録商標)11  
アセトン

部分4

Lupersol(登録商標)11  
アセトン

部分5

【0098】温度計、スターラー、追加漏斗、還流冷却器、および反応混合物を覆う窒素ブランケットを維持するための手段が取り付けられた500mLのフラスコに、部分1の混合物を充填した。混合物を還流温度に加熱し、そして約10分間還流した。部分2の溶液を添加した。続いて、反応混合物を還流温度に保持しながら、

\* 量%)の調製

【0094】

【表9】

重量(グラム)

147.5  
40.0

0.67  
10.0

17.2  
34.6

2.67  
20.0

0.67  
10.0

※得た。このブロックコポリマーは、ポリスチレンを標準液として使用したメチル化試料でのゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定された重量平均分子量が4,793であり、そして数平均分子量が2,468であった。

【0096】手順10

マクロモノマーからの、*t*-ブチルスチレン-*c o*-メチルメタクリレート-*b*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート-*c o*-メタクリル酸(33.5/22.0//6.7/37.8重量%)の調製

【0097】

【表10】

重量(グラム)

132.7  
40.0

0.67  
10.0

35.6  
22.2

2.67  
20.0

0.67  
10.0

部分3および4を同時に添加した。部分3および4の添加は3時間かけて終了させた。この反応混合物を1時間還流した。部分5の溶液を添加した。反応混合物をさらに1時間還流した。揮発物約112.8gが回収されるまで混合物を蒸留し、そして2-ピロリドンを71.1g添加して、42.2%のポリマー溶液229.0gを

(15)

27

得た。このブロックコポリマーは、ポリスチレンを標準液として使用したメチル化試料でのゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によって測定された重量平均分子量が7,016であり、そして数平均分子量は3,598であった。

#### 【0099】実施例1 (対照)

手順1のランダムコポリマーを、そのポリマー105.7gを水酸化カリウム溶液 (脱イオン水中45.5%) 33.0gおよび脱イオン水315.3gと混合することによって、均質な10%ポリマー溶液を得るまで中和した。10 ついで、ポリマー溶液を、FW18カーボンブラック (ニュージャージー州、Allendale, Degussa Corp.) 90.8g、Proxel (登録商標) G (デラウェア州、Wilmington、Zeneca Inc.) 6.0g、および脱イオン水49.2gと混合し、そして機械的に0.5時間攪拌した。10 ついでマイクロフリュイダイザー (マサチューセッツ州、Watham, Microfluidics Corp.) を使用し、この混合物を、液体圧力約10,000psi (約700kg/cm<sup>2</sup>) 下で相互作用チャンパ内に通すことによって処理した。この混合物は、多数の処理を経た後でも粘性があり、そして粒子が粗いままであった。非常に乏しい分散能力を示した。

#### 【0100】実施例2

手順3のブロックコポリマーを、そのポリマー127.55gを水酸化カリウム溶液 (脱イオン水中45.5%) 34.0gおよび脱イオン水338.45gと混合することによって、均質な10%ポリマー溶液を得るまで中和した。ポリマー溶液のpHは8.6であった。10 ついで、ポリマー溶液を、FW18カーボンブラック100g、Proxel (登録商標) G6.6g、および脱イオン水60.1gと混合し、そして機械的に0.5時間攪拌した。30 ついで、マイクロフリュイダイザーを使用し、この混合物を、液体圧力約10,000psi (約700kg/cm<sup>2</sup>) 下で相互作用チャンパ内に5回通すことによって処理した。特に、全く同一の組成を有するランダムコポリマーを完全に分散させることができなかった実施例1に比べて非常に良く処理された。得られた顔料の分散液は、その顔料濃度が15%であり、そしてBrookhaven BI-90分粒器 (particle sizer) で測定した平均粒径は130nmであった。

#### 【0101】実施例3

手順4のランダムコポリマーを、そのポリマー116.27gを水酸化カリウム溶液 (脱イオン水中45.5%) 38.0gおよび脱イオン水345.73gと混合させることによって、均質な10%ポリマー溶液を得るまで中和した。ポリマー溶液のpHは8.6であった。10 ついで、ポリマー溶液を、FW18カーボンブラック100g、Proxel G6.6g、および脱イオン水60.1gと混合し、そして機械的に0.5時間攪拌した。20 ついで、マイクロフリュイダイザーを使用し、この混合物

特開平11-269418

28

を、液体圧力約10,000psi (約700kg/cm<sup>2</sup>) 下で相互作用チャンパ内に5回通すことによって処理した。この分散液はきわめて粘性が高く、そして処理後約30分で完全にゲル化した。これは、このランダムコポリマーは非常に劣る分散剤であったことを示す。

#### 【0102】実施例4

手順5のブロックコポリマーを、そのポリマー130.9gを水酸化カリウム溶液 (脱イオン水中45.5%) 32.8gおよび脱イオン水412.3gと混合させることによって、均質な10%ポリマー溶液を得るまで中和した。10 ついで、ポリマー溶液を、FW18カーボンブラック115.2g、Proxel G7.6g、および脱イオン水69.2gと混合し、そして機械的に1時間攪拌した。10 ついで、マイクロフリュイダイザーを使用し、この混合物を、液体圧力約10,000psi (約700kg/cm<sup>2</sup>) 下で相互作用チャンパ内に5回通すことによって処理した。得られた顔料の分散液は、その顔料濃度が15%であり、そしてBrookhaven BI-90分粒器で測定した平均粒径は118nmであった。

#### 【0103】実施例5

手順7のブロックコポリマーを、そのポリマー48.68gを水酸化カリウム溶液 (脱イオン水中45.5%) 15.7gおよび脱イオン水136.59gと混合することによって、均質な10%ポリマー溶液を得るまで中和した。ポリマー溶液のpHは8.2であった。10 ついで、ポリマー溶液を、FW18カーボンブラック40.0g、および脱イオン水159.0gと混合し、そして機械的に0.5時間攪拌した。30 ついでマイクロフリュイダイザーを使用し、この混合物を、液体圧力約10,000psi (約700kg/cm<sup>2</sup>) 下で相互作用チャンパ内に5回通すことによって処理した。得られた顔料の分散液は、その顔料濃度が10%であり、そしてBrookhaven BI-90分粒器で測定した平均粒径は107nmであった。pHは8.74であった。

#### 【0104】実施例6

手順8のブロックコポリマーを、そのポリマー47.2gを水酸化カリウム溶液 (脱イオン水中45.5%) 11.56gおよび脱イオン水142.70gと混合することによって、均質な10%ポリマー溶液を得るまで中和した。40 約85℃で約4時間加熱することによって、ポリマーを完全に溶解させた。ポリマー溶液のpHは9.0であった。ポリマー溶液を、FW18カーボンブラック40.0g、および脱イオン水158.8gと混合し、そして機械的に0.5時間攪拌した。20 ついで、マイクロフリュイダイザーを使用し、この混合物を、液体圧力約10,000psi (約700kg/cm<sup>2</sup>) 下で相互作用チャンパ内に5回通すことによって処理した。得られた顔料の分散液は、その顔料濃度が10%であり、そしてBrookhaven BI-90分粒器で測定した平均粒径は110nmであった。pHは8.1であった。



(16)

特開平11-269418

29

【0105】実施例7

手順9のブロックコポリマーを、そのポリマー44.8gを水酸化カリウム溶液(脱イオン水中45.5%)11.94gおよび脱イオン水143.26gと混合させることによって、均質な10%ポリマー溶液を得るまで中和した。ポリマー溶液のpHは9.0であった。ポリマー溶液を、FW18カーボンブラック40.0g、および脱イオン水160.0gと混合し、そして機械的に0.5時間攪拌した。ついでマイクロフリュイダイザーを使用し、この混合物を、液体圧力約10,000psi(約700kg/cm<sup>2</sup>)下で相互作用チャンバ内に5回通すことによって処理した。得られた顔料の分散液は、その顔料濃度が10%であり、そしてBrookhaven BI-90分粒器で測定したその平均粒径は110nmであった。pHは8.5であった。

【0106】実施例8

手順10のブロックコポリマーを、そのポリマー47.4gを水酸化カリウム溶液(脱イオン水中45.5%)\*

30

\*12.27gおよび脱イオン水141.8gと混合させることによって、均質な10%ポリマー溶液を得るまで中和した。ポリマー溶液のpHは9.0であった。ポリマー溶液を、FW18カーボンブラック40.0g、および脱イオン水158.5gと混合し、そして機械的に1時間攪拌した。ついで、マイクロフリュイダイザーを使用し、この混合物を、液体圧力約10,000psi(約700kg/cm<sup>2</sup>)下で相互作用チャンバ内に5回通すことによって処理した。得られた顔料の分散液は、その顔料濃度が10%であり、そしてBrookhaven BI-90分粒器で測定した平均粒径は112nmであった。pHは8.4であった。

【0107】印刷試験

実施例2および4の顔料分散液濃縮物をビヒクル溶液で薄め、以下の組成を有するインキを製した。

【0108】

【表11】

成分	重量%
カーボンブラック、FW18	3.5
分散剤	1.75
2-ヒドロキシ (WI、ミルウォーキー、Aldrich Chemical Co.)	5.0
N-メチル-2-ピロリドン (WI、ミルウォーキー、Aldrich Chemical Co.)	2.0
Liponic (登録商標) EG-1 (NJ、ハーターソン、Lipo Chemicals Inc.)	5.0
Zonyl (登録商標) FSA (DE、ウイミントン、DuPont Co.)	0.002
脱イオン水	84.6

【0109】実施例5〜実施例8の顔料分散液濃縮物を ※【0110】  
ビヒクル溶液で薄め、以下のインキ組成物を作製した。 ※ 【表12】

成分	重量%
カーボンブラック、FW18	2.75
分散剤	1.38
2-ヒドロキシ	5.0
N-メチル-2-ピロリドン	2.0
Liponic (登録商標) EG-1	4.25
Zonyl (登録商標) FSA	0.05
Proxel G	0.15
脱イオン水	84.6

【0111】感熱インキジェット用ペンにインキを充填し、そしてHewlett Packard DeskJet インキジェットプリンター(カリフォルニア州、Palo Alto、Hewlett Packard Co.)を用いてGilbert ボンド紙(木綿25%、オハイオ州、Dayton、Mead Co.)上に印刷した。インキ 40

★時間からなる4つの温度サイクルにかけた後、インキの安定性を、BrookhavenBI-90分粒器を使用して、粒径の変化、デルタnmにより測定した。その結果を表13に要約する。

【0112】

【表13】

分散液番号	光学濃度	印刷品質	温度サイクル(°C) (nm)
実施例2	1.38	優れている	0
実施例4	1.42	優れている	0
実施例5	1.33	優れている	6
実施例6	1.29	優れている	0
実施例7	1.42	優れている	6
実施例8	1.38	優れている	0

【0113】実施例2および実施例4〜8から調製されたすべてのインキは、滑らかに印刷した。印刷物は、高い光学濃度から非常に高い光学濃度を有し、かつエッジ 50

は鮮明であった。さらに、手順1および4(対照)で調製されたポリマーは顔料を分散させることさえできなかったが、これらの実施例から調製されたすべてのインキ

(17)

特開平11-269418

31

は安定していた。

【0114】

【発明の効果】本発明は、簡便かつ安価な重合プロセスにより調製でき、インキジェット用インキに対して改良された特性をもたらす改良された分散安定性の分散剤を含有するインキジェット用インキ組成物を提供すること\*

32

\*ができる。本発明にしたがうインキは、特定のインキジェットプリンタに必要とされる条件に適応させることが可能であり、光安定性、耐スミア性、粘性、表面張力、光学濃度、および耐クラスト性の良好なバランスを具える。

フロントページの続き

(72)発明者 マイケル フライド  
アメリカ合衆国 18428 ペンシルヴァニア州  
ハウレイ エイチシー1 ボックス  
217イー

(72)発明者 チャールズ トーマス バーク  
アメリカ合衆国 48306 ミシガン州 ロ  
シェスター ヒルズ モホーク レーン  
2948

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**